

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002145928 A**(43) Date of publication of application: **22.05.02**

(51) Int. Cl.

C08F 8/32
C08G 85/00
C25B 3/02

(21) Application number: **2000341770**(22) Date of filing: **09.11.00**(71) Applicant: **OTSUKA CHEM CO LTD**

(72) Inventor:
TANAKA HIDEO
SHIMAMURA KAORU
UCHIDA TETSUYA
KUROBOSHI MANABU
KAMEYAMA YUTAKA

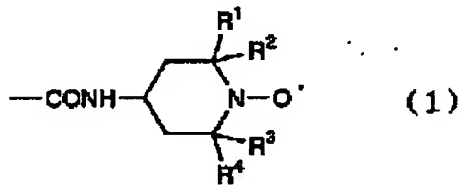
**(54) OXIDATION CATALYST POLYMER AND METHOD
 FOR MANUFACTURING OXIDE OF HIGHER
 DEGREE THAN ALCOHOL USING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxidation catalyst having no shortcomings observed in the conventional manufacturing methods and having excellent properties, and to provide a general purpose method capable of manufacturing an objective oxide having a degree of oxidation higher than an alcohol by the electrolytic oxidation of a hardly water soluble alcohol at high yield and high efficiency.

SOLUTION: A polymer having an N-oxylpyrrolidinocarbamoyl group of the formula (I) (wherein, R¹, R², R³ and R⁴ are identical to or different from each other, and each a lower alkyl). Further, a method for manufacturing an oxide having a degree of oxidation higher than an alcohol by subjecting an alcoholic compound to electrolytic oxidation in the presence of the polymer.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-145928

(P2002-145928A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 8/32		C 0 8 F 8/32	4 J 0 3 1
C 0 8 G 85/00		C 0 8 G 85/00	4 J 1 0 0
C 2 5 B 3/02		C 2 5 B 3/02	4 K 0 2 1

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-341770(P2000-341770)	(71) 出願人	000206901 大塚化学株式会社 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
(22) 出願日	平成12年11月9日(2000.11.9)	(72) 発明者	田中 秀雄 岡山県岡山市芳賀5115-34
		(72) 発明者	島村 薫 岡山県岡山市益野888-4
		(72) 発明者	内田 哲也 岡山県岡山市津島東4-18-H2-206
		(72) 発明者	黒星 学 岡山県岡山市津島中1-2-1-306
		(74) 代理人	100081536 弁理士 田村 巖

最終頁に続く

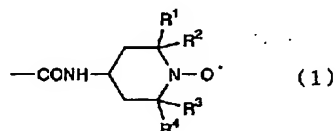
(54) 【発明の名称】 酸化触媒ポリマー及びそれを用いたアルコールより高次な酸化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の製造方法に見られる欠点を克服し、優れた酸化触媒を提供すること、及び水に難溶性のアルコール化合物を電解酸化し、高収率、高効率で目的とするアルコールよりも高次な酸化物を製造し得る汎用的な製造方法を提供する。

【解決手段】 式(1)で表されるN-オキシピロリジノカルバモイル基を有するポリマー、及び該ポリマーの存在下、アルコール化合物を電解酸化することを特徴とするアルコールよりも高次な酸化物の製造方法。

【化1】



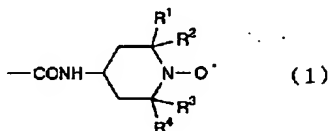
(式中、R¹、R²、R³及びR⁴は同一又は異なって低級アルキル基を示す。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (1) で表される N-オキシルピロリジノカルバモイル基を有するポリマー。

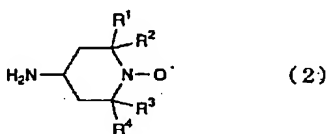
【化 1】



(式中、R¹、R²、R³ 及び R⁴ は同一又は異なって低級アルキル基を示す。)

【請求項 2】 少なくとも 1 つのカルボキシル基を有するポリマーの該カルボキシル基と式 (2) で表される N-オキシル化合物との脱水縮合反応によって得られるポリマー。

【化 2】



(式中、R¹、R²、R³ 及び R⁴ は同一又は異なって低級アルキル基を示す。)

【請求項 3】 アルコール化合物をポリマーに担持させた後、電解酸化を行うことを特徴とするアルコールよりも高次な酸化物の製造方法。

【請求項 4】 アルコール化合物をポリマーに担持させた後、支持電解質の存在下、水中で電解酸化を行うことを特徴とするアルコールよりも高次な酸化物の製造方法。

【請求項 5】 ポリマーが請求項 1 又は 2 記載のポリマーである請求項 3 又は 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】 アルコール化合物が水に対して難溶性を示す化合物である請求項 3 又は 4 に記載の製造方法。

【請求項 7】 アルコールよりも高次な酸化物がアルデヒド、ケトンである請求項 3 又は 4 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化触媒能を有するポリマーに関する。詳しくは N-オキシル化合物を化学結合させたポリマーに関する。また、本発明は前記ポリマーを酸化触媒として用いるアルコールよりも高次な酸化物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アルコールの酸化反応は有機合成分野では一般に利用範囲が広く数多くの方法が開発されている。特に電解酸化反応は電気化学的に酸化反応を行うためクリーンな酸化反応として注目を集め、そのいくつかの反応が工業的スケールで行われている。

【0003】 従来アルコールの電解酸化法としては、

2

「有機電解合成」(鳥居 滋著、1981 年発行、第 262~273 頁)に記載されているように、有機溶媒もしくは含水有機溶媒中にて直接電解酸化法若しくはメディエーター(電子キャリアー)を用いる間接電解酸化法、水と水に混合しない有機溶媒との 2 層系での電解酸化法(J. Org. Chem., 1991, 56, 2416-2421)等が一般的に行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】これらの電解酸化法の多くの反応系では、元来電流を流し難い有機溶媒を用いるため、例えば溶媒に N,N-ジメチルホルムアミドを用いる場合には 10~50 重量%の支持電解質を必要とするといったように、多量の支持電解質を用いなければならない。また、このように多量の支持電解質を使用するため、コストや廃棄物の問題のみならず、生成物の単離精製においても煩雑な操作が必要となってくる。

【0005】また、メディエーターとして種々の金属触媒を利用する方法も知られているが、これらは、金属化合物のコストや後処理の問題が大きく工業的に利用できるものは限られている。金属触媒はそのコストの高さからリサイクルを余儀なくされるが、一般的に煩雑な操作を必要とする場合が多く、そのため回収率も優れているとはいえない。

【0006】N-オキシル化合物はアルコールの電解酸化反応の触媒として優れていることが報告されている(J. Org. Chem., 1991, 56, 2416-2421)が、文献中紹介されている反応はいずれも塩化メチレン/水の 2 層系酸化反応であり、環境上の問題より塩化メチレンが工業的に使用しにくい今日ではこの反応を用いることは不可能である。

【0007】また、従来使用されている N-オキシル化合物は、反応後、有機層に生成物と共に存在しており、通常溶媒濃縮後カラムクロマトグラフィーや分別結晶化法により回収しなければならなかった。このようにアルコール化合物の電解酸化法は未だ多くの問題点を抱えており、より工業的に実用的な酸化法の出現が望まれている。

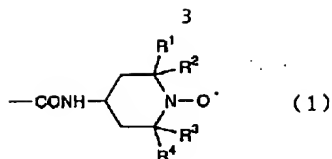
【0008】本発明の課題は、上記の従来の製造方法に見られる欠点を克服し、優れた酸化触媒を提供すること、及び水に難溶性のアルコール化合物を電解酸化し、高収率、高効率で目的とするアルコールよりも高次な酸化物を製造し得る汎用的な製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は式 (1) で表される N-オキシルピロリジノカルバモイル基を有するポリマーに係る。

【0010】

【化 3】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一又は異なって低級アルキル基を表す。)

【0011】更に、本発明は、式(1)で表されるN-オキシピロリジノカルバモイル基を有するポリマーの存在下、アルコール化合物を電解酸化することを特徴とするアルコールよりも高次な酸化物の製造方法に係る。アルコールより高次な酸化物としては例えばアルデヒド、ケトン、ラクトン、カルボン酸エステル、カルボン酸化合物等を例示することができる。

【0012】本発明者等は、ポリマーと酸化触媒能を有するN-オキシ化合物とを化学結合させることにより、電解酸化条件下もしくは後処理条件下で安定にしかも容易に回収が可能となった酸化触媒能を有するポリマーを考案した。更に水溶液中でアルコール化合物を該ポリマーに担持させた状態で電解酸化を行うという、アルコールよりも高次な酸化物の全く新しい製法を開発した。

【0013】該ポリマーを用いれば、アルコール化合物を該ポリマーに担持させた状態で酸化反応が行えるため、電流効率の高い水溶液中での電解酸化反応を行うことができ、支持電解質の使用量を減少させることができる。更にポリマーと酸化触媒能を有するN-オキシ化合物とを化学結合させることにより、触媒能を有するN-オキシ化合物の水溶液中への溶解度を極端に低下させることになり、ほぼ完全に回収、再使用することが可

* 能となる。

【0014】このように従来とは全く異なり有機溶媒を使用することなく、酸化触媒能を有するN-オキシ化合物と化学結合したポリマーを用いることにより、触媒をほぼ完全な形でリサイクルし得る電解酸化反応を行うことが可能となる。

【0015】また、これに伴い、最終的に生成物は該ポリマーのポリマー部に担持された状態となっているため、濾過後、少量の有機溶媒により該ポリマー部を洗浄するだけで、生成物のみを回収できるという高い利点も併せ持っている。またこのとき分離される該ポリマーはそのまま次反応において利用することが可能なため、余分な分離操作が全く必要ない。このように、有機化合物の電解酸化反応系で有機溶媒を使用せず該ポリマーを用いアルコール化合物を電解酸化することにより、目的とするアルデヒド、ケトン、ラクトン化合物等のアルコールよりも高次な酸化物を高収率、高効率で製造するという全く新しい事実を見出し、本発明を完成するに至った。

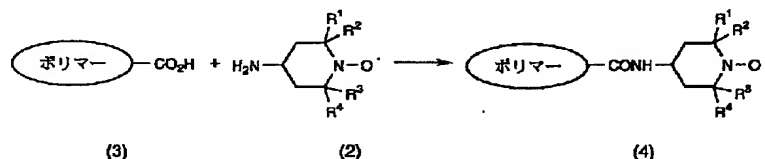
【0016】

【発明の実施の形態】本明細書において、低級アルキル基とは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数1~6の直鎖状、分枝状のアルキル基を示す。

【0017】本発明の式(1)で表されるN-オキシピロリジノカルバモイル基を有するポリマーは、下記反応式1で表される反応によって製造される。

【0018】

【化4】(反応式1)



(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は前記に同じ。)

【0019】本反応において用いられる式(2)で表される化合物は、公知の方法で製造されるか、市販品を用いることができる。本反応においては、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)等の縮合剤を用い、当該分野で慣用的に行われているカルボン酸とアミンとの脱水縮合反応条件が適用される。

【0020】本発明において用いられるポリマーとは、ポリマー分子中に少なくとも1つのカルボキシル基を有するものであれば、特に制限なく使用でき、便宜的に式(3)で表しており、その分子量は重量平均分子量で300~500万程度、好ましくは500~300万程度、更に好ましくは1000~100万程度が好適である。具体的には、例えばカルボキシル基を有するポリマ

ーとしては、ポリ(p-フェニレンベンゾビスチアゾール)等の、上記ポリマーの部分にp-フェニレンベンゾビスチアゾールを有するポリマーを例示できるほか、ポリアクリル酸、カルボキシル基を有するイオン交換樹脂等も使用できる。また、ポリエステル類を加水分解してカルボキシル基を生成せしめたものを使用することもできる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリ炭化水素化合物等、カルボキシル基を有していないポリマーにおいても、従来知られている酸化処理を施すことによって使用することができる。これらポリマーは水、有機溶媒に溶解しないものが好ましい。

【0021】本反応において、式(2)で表されるN-オキシ化合物の式(3)で表されるポリマーへの含有割合は、現実的に特に制限されるものではないが、用い

られるポリマーの重量に対し、式(2)で表されるN-オキシル化合物が3~40重量%程度、好ましくは5~25重量%程度となるように調整すればよい。

【0022】例えば本反応は適当な溶媒中で行われる。溶媒としては本反応に不活性なものであれば特に制限されない。溶媒としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族乃至脂環式炭化水素類、ベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類等を挙げることができる。これらは1種単独で又は2種以上混合して使用される。これらの溶媒は、式(3)で表されるポリマー 1kg当たり、通常2~200L程度、好ましくは10~100L程度使用されるのが良い。

【0023】本発明の式(1)で表されるN-オキシルピロリジノカルバモイル基を有するポリマー〔以下、式(4)で表されるポリマーとする。〕は酸化触媒として使用することができ、特に、水溶液中でのアルコール化合物の電解酸化反応において好適に使用される。更に、本発明の式(1)で表されるN-オキシルピロリジノカルバモイル基を有するポリマーの還元体であるN-ヒドロキシ誘導体は、電解酸化反応系内で容易にN-オキシル化合物に変換されるため、相当する還元体を使用することも可能である。例えば電解酸化用触媒として、上記N-オキシル化合物と結合したポリマーの代りに、相当するN-ヒドロキシ化合物と結合したポリマーを用いた場合、電解系で容易にN-オキシル化合物と結合したポリマーが生成するため本反応に用いることが可能である。電解酸化用触媒は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0024】本発明の電解酸化法は、例えば式(1)で表されるN-オキシルピロリジノカルバモイル基を有するポリマーに原料化合物であるアルコール化合物を担持させた後、これを支持電解質を含む水中に入れ、通常の方法に従って電解酸化することにより行われる。

【0025】本発明において、アルコール化合物とは、ポリマーに担持することができるものであればよく、特に水中にほとんど溶出することがないだけの疎水性を有している水に難溶性のアルコール化合物が好ましい。アルコール化合物及びその置換基の種類、式(1)で表されるN-オキシルピロリジノカルバモイル基を有するポリマーのポリマーの種類によって、アルコール化合物が留まっている度合いが異なるため、アルコール化合物の水溶解度や分子量等で一概に規定できないが、おおよそ一般に水に対して難溶性を示すアルコール化合物が好ましい。事実メタノール、エタノール、エチレングリコール等の水溶解性の高いアルコール化合物の場合、反応は進行しない。従って、一般に電解酸化反応に適応するこ

とができるアルコール化合物であって、ポリマーに担持でき且つ水難溶性を示すアルコール化合物であれば特に制限されず、種々のものが使用できる。

【0026】アルコール化合物の具体例としては、例えば、n-ブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、2-クロロ-n-ペンチルアルコール、3-アセトキシ-n-ペンチルアルコール、2-ブチルアルコール、2-ペンチルアルコール、ベンジルアルコール、2-フェニル-1-エタノール、1-フェニル-1-エタノール等の置換基を有することのあるアルコール類、シクロヘキシルアルコール、シクロペンチルアルコール、4-メトキシシクロヘキシルアルコール等の置換基を有することのある環状アルコール類、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、3-メチルヘキサンジオール、3-アセトキシペンタンジオール、3-クロロ-2-メチルヘキサンジオール、シクロヘキサン-1,2-ジエタノール等の置換基を有することのある直鎖状もしくは分岐鎖状ジオール類が挙げられる。更に、トリオール類や4つ以上の水酸基を有するアルコール化合物であっても、水難溶性であって、且つシリカゲルに担持可能なアルコール化合物であれば使用できる。

【0027】これらのアルコール化合物に置換できる置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アリール基、低級アルキル基、アミノ基、モノ低級アルキルアミノ基、ジ低級アルキルアミノ基、メルカプト基、基RS- (Rは低級アルキル基又はアリール基)で表されるアルキルチオ基又はアリールチオ基、ホルミルオキシ基、基RCOO- (Rは前記に同じ)で表されるアシルオキシ基、ホルミル基、基RCO- (Rは前記に同じ)で表されるアシル基、基RO- (Rは前記に同じ)で表されるアルコキシ基又はアリールオキシ基、カルボキシル基、基ROCO- (Rは前記に同じ)で表されるアルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基などが例示できる。ここで低級アルキル基としては炭素数1~6のアルキル基、アリール基としてはフェニル、トリル、キシリル、ナフチル等を例示できる。

【0028】本発明において用いた原料アルコールより高次な酸化物とは、例えば原料アルコールとしてn-ブチルアルコールを使用した場合は、n-ブタナール、n-ブタン酸又はn-ブタン酸n-ブチルエステルが得られ、1-フェニルエタノールを使用した場合は、アセトフェノンが得られ、1,4-ブタンジオールを使用した場合は、テトラヒドロ-2-フランオンが得られ、1,2-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンを使用した場合は8-オキサビシクロ[4.3.0]ノナン-7-オン等が得られる。

【0029】本電解反応は式(1)で表されるN-オキシルピロリジノカルバモイル基を有するポリマーに原料を担持した後水中で行われるが、使用量としては、ポリ

マーとN-オキシル化合物との結合数にもよるが、原料アルコール化合物1kg当たり0.05~50kg、好ましくは0.1~5kgの範囲で行うのが良い。

【0030】本発明の反応は支持電解質の存在下に行うのが好ましい。使用できる支持電解質としては、水に可溶で通電が可能な塩であればすべて使用可能であるが、例えば塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム等のハロゲン化アルカリ金属塩、塩化ベリリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化ベリリウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、ヨウ化ベリリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム等のハロゲン化アルカリ土類金属塩、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸ベリリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、磷酸2水素ナトリウム、磷酸2ナトリウム、磷酸2水素カリウム、磷酸2カリウム等のアルカリ金属磷酸塩、磷酸マグネシウム、磷酸カルシウム等のアルカリ土類金属磷酸塩、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム等のハロゲン化アンモニウム塩、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム等のハロゲン化テトラアルキルアンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム等の炭酸アンモニウム塩、磷酸2水素アンモニウム、磷酸2アンモニウム等の磷酸アンモニウム塩、

【0031】磷酸2水素テトラエチルアンモニウム、磷酸2水素テトラブチルアンモニウム等の磷酸テトラアルキルアンモニウム塩、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等のアルカリ金属硫酸塩、硫酸水素リチウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム等の硫酸水素アルカリ金属塩、硫酸水素テトラエチルアンモニウム、硫酸水素テトラブチルアンモニウム等の硫酸水素テトラアルキルアンモニウム塩、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等のアルカリ土類金属硫酸塩、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸カルシウム等の次亜塩素酸塩、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸マグネシウム等の過塩素酸金属塩、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム等の過塩素酸アンモニウム塩、テトラブチルアンモニウムトシレート等のスルホン酸アンモニウム塩、硼弗化リチウム、硼弗化ナトリウム等の硼弗化金属塩、硼弗化テトラエチルアンモニウム、硼弗化テトラブチルアンモニウム等の硼弗化

アンモニウム塩等が挙げられる。

【0032】これらの中でも、ハロゲン化アルカリ金属塩、ハロゲン化アルカリ土類金属塩、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩が好ましい。これらの支持電解質は、1種を単独で使用でき、必要に応じて2種以上併用できる。支持電解質の使用量としては、溶媒中、通常0.1~70重量%程度、好ましくは0.1~50重量%程度の濃度になるようにするのがよい。

【0033】本反応で使用する水の使用量としては、特に制限されず、各種反応条件等に応じて適宜選択できるが、通常原料化合物1kg当たり、通常2~2000リットル程度、好ましくは5~100リットル程度とするのがよい。水と混合可能な有機溶媒がポリマーに担持された必要な有機物の担持を阻害しない程度であれば適当な溶媒が混入していても反応に支障はない。このような溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等の環状エーテル類、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、N-メチルピロリジノン等の環状アミド類、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの混入許容量はポリマーの種類、形状、使用量等により異なり、また混入する溶媒によっても異なるが、使用する水に対して30重量%以下とするのが好ましい。

【0034】本電解酸化反応は、通常-5~100℃程度、好ましくは0~60℃程度の温度下に実施される。

【0035】本発明の方法による電解酸化においては、通常の電解反応に用いられる電極を広く利用できる。具体的には、陽極材料として、白金、ステンレス、ニッケル、酸化鉛、炭素、酸化鉄、チタン等が、また陰極材料としては、白金、スズ、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、鉛、銅、炭素等が使用できるが、好ましくは陽極材料として白金、炭素、ステンレス等が使用できる。

【0036】本発明の電解酸化は陽極と陰極を隔膜で分離してもよいが、とくに分離する必要はなく、単一槽中に行なえることをも特徴としている。本電解反応は、定電流電解法及び定電圧電解法のいずれをも採用することができるが、装置や操作の簡便さの点で定電流電解法を採用するのが好ましい。電解は、直流または交流電解が可能であるが電流方向を1~30秒毎に切り替えて行なうこともできる。電流密度は、通常1~500mA/cm²、好ましくは1~50mA/cm²の範囲とするのが良い。電気量は用いる電解槽の形状、アルコール化合物の種類、用いる溶媒の種類等により異なり、一概には言えないが、通常2~20F/モル程度、好ましくは2~8F/モル程度とするのがよく、上記電気量を通電すれば反応は完結する。

【0037】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、何らこれらに限定されるものではない。

【0038】実施例1

(工程1) ポリエチレンフィルム12gに97%発煙硝酸200mlを加え、80℃で50分間攪拌し、得られたフィルムを蒸留水で洗浄した後、蒸留水200mlに24時間浸漬させた。このものをろ過してとり、減圧下乾燥して、ポリエチレン主鎖にカルボキシル基が結合したポリマー10gが得られた。

IR (cm⁻¹): 1712、1554、1473

(工程2) 得られたポリマー1.14g、クロルベンゼン20ml、ジシクロヘキシルカルボジイミド422.5mg及び4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド229mgを混合し、50℃にて2日間反応を行った。反応混合物を減圧濾過し、クロルベンゼン20ml、水20ml、メタノール20ml、エーテル20mlの順で洗浄を行った後、減圧乾燥を行い、N-オキシド-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド-ポリエチレン〔ポリマー(A)〕が1.14g得られた。

IR (cm⁻¹): 1704、1650、1645、1630、1555、1526

【0039】実施例2

ポリ(p-フェニレンベンゾビスチアゾール) 399mg、アセトニトリル10ml、ジシクロヘキシルカルボジイミド119mg及び4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド105mgを混合し、50℃で48時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却して減圧濾過し、得られた固体をアセトニトリル*

硝酸処理温度(℃)	硝酸処理時間(分)	収率(%)
80	60	81
90	60	74
70	60	82
80	45	84

【0042】実施例5

実施例3において、電解酸化反応条件(電流と通電時間)を以下に変えた以外は実施例3と同様にして反応を行った結果を示す。得られた生成物の¹H NMRは実施例3で得られたケトン化合物のそれと一致した。

電流(mA)	通電時間(時間)	収率(%)
2	39	70
5	15.6	76
10	7.8	78
20	3.9	84
40	2.0	86
60	1.3	80
120	0.65	71

【0043】実施例6

実施例3において、電極を以下に変えた以外は実施例3と同様にして反応を行った結果を示す。得られた生成物の¹H NMRは実施例3で得られたケトン化合物のそれと一致した。

*で洗浄し、減圧下で乾燥して、N-オキシド-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジノアミド-ポリ(p-フェニレンベンゾビスチアゾール)〔ポリマー(B)〕451mgが黒色粉末として得られた。

【0040】実施例3

1-(p-クロロフェニル)エチルアルコール157mg(1.00mmol)及びポリマー(A)500mgにアセトン2mlを加え、5分間激しく攪拌した後、使用したアセトンを減圧留去した。次に支持電解質を含む反応溶媒として20重量%の臭化ナトリウムを含む飽和重曹水5mlを加え、十分に攪拌した後、2枚の白金電極(1.5×1.0cm²)を付し、室温下激しく攪拌しながら電流を30mAに保ちつつ、2.6時間電解酸化反応を行った(3F/mol)。反応終了後、反応混合物をろ過し、得られた固形残渣からアセトン5mlで抽出し、抽出液からアセトンを留去すると1-(p-クロロフェニル)エチル-1-オン133mg(収率86%)が得られた。

¹H NMR(200MHz, CDCl₃) δ 2.60(s, 3H), 7.44(d, J=8.3Hz, 2H), 7.90(d, J=8.4Hz, 2H)。

【0041】実施例4

実施例1のポリエチレンの硝酸処理条件を以下に変えた以外は、実施例1と同様にしてポリマー(A)を調製し、以下実施例3と同様に反応を行った結果を示す。得られた生成物の¹H NMRは実施例3で得られたケトン化合物のそれと一致した。

陽極	陰極	収率(%)
白金	ステンレス	82
白金	炭素	78
白金	銅	72
白金	鉛	70
白金	ニッケル	72
白金	アルミニウム	75
炭素	炭素	69
炭素	白金	71
ステンレス	白金	80
ステンレス	炭素	79

【0044】実施例7

実施例3において、支持電解質を含む反応溶媒を以下に変えた以外は実施例3と同様にして反応を行った結果を示す。得られた生成物の¹H NMRは実施例3で得られたケトン化合物のそれと一致した。

11

反応溶媒

10重量%の臭化ナトリウムを含む7%重曹水	85
20重量%の臭化ナトリウムを含む12%重曹水	83
20重量%の臭化カリウムを含む7%重曹水	86
20重量%の臭化リチウムを含む7%重曹水	87
20重量%の臭化ナトリウムを含む7%炭曹水	81
20重量%の沃化カリウムを含む7%重曹水	74
20重量%の塩化カリウムを含む7%重曹水	65

【0045】実施例8

実施例3で最初にろ過された支持電解質を含む重曹溶液を、実施例3で使用する20重量%の臭化ナトリウムを含む飽和重曹水の代りに用いて反応を行った結果85%の収率で目的のケトン体を得ることができた。

【0046】実施例9

1,4-ブタンジオール90mg (1.00mmol) 及び実施例1のポリマー(A) 4.93mg にアセトン2mlを加えて5分間攪拌した後、使用したアセトンを減圧留去した。20重量%の臭化ナトリウムを含む飽和重曹水5mlを加え、十分に攪拌しながら電流を30mAに保ちつつ、4時間電解酸化反応を行った(4.5F/mol)。反応終了後、反応混合物をろ過し、得られたポリマーをアセトン5mlで抽出した後、アセトンを留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン=7/1)で精製して、 γ -ブチロラクトン79mg (収率92%)が得られた。¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ 1.56-1.71 (m, 2H), 2.47 (t, J=8.0Hz, 2H), 4.33 (t, J=8.8Hz, 2H) *

繰返し回数	収率 (%)
1 (実施例10)	82
2	79
3	84
4	90
5	86
6	89

【0049】実施例12

実施例10において、電解酸化反応条件(通電時間、通電量)を以下に変えた以外は実施例10と同様にして反※

通電時間 (分)	通電量 (F/mol)	収率 (%)
120	3.0	85
143	3.5	86
164	4.0	90

【0050】

【発明の効果】電解酸化反応においてポリマーと化学結合した酸化触媒を用い、原料を担持させた後、電解酸化を行うことにより、有機溶媒を使用することなくアルコール化合物の電解酸化を行うことが可能となり、アルデヒド、ケトン、ラクトン化合物等を高収率、高効率で製造することができる。また、回収されるポリマーと化学結合した酸化触媒はその性質上そのままリサイクルされ 50

12

収率 (%)

*【0047】実施例10

1-(p-クロロフェニル)エチルアルコール80mg (0.51mmol) 及びポリマー(B) 398mg に20重量%の臭化ナトリウムを含む飽和重曹水5mlを加え、十分に攪拌した後、2枚の白金電極(1.5×1.0cm²)を付し、0~5℃で激しく攪拌しながら電流を20mAに保ちつつ1時間40分電解酸化反応を行った(2.5F/mol)。反応終了後、反応混合物をろ過し、得られた固形残渣を酢酸エチル15mlで抽出した後、酢酸エチルを留去して1-(p-クロロフェニル)エチル-1-オン65mg (収率82%)が得られた。得られた化合物の¹H NMRは実施例3のそれと一致した。

【0048】実施例11

実施例10でろ過、抽出処理された固形残渣をそのまま用いて実施例10と同様の反応を行った。この操作を5回繰り返す、その結果を以下に示す。得られた生成物の¹H NMRは実施例3で得られたケトン化合物のそれと一致した。

※応を行った結果を示す。得られた生成物の¹H NMRは実施例3で得られたケトン化合物のそれと一致した。

るため、実質的に電気のみを用いたクリーンな酸化反応の実現が可能となった。

【0051】本発明の酸化反応はポリマーに結合した酸化触媒を用い、そのポリマー上に原料を担持させて電解酸化反応を行う方法で、酸化反応の効率の向上と、生成物の単離精製を容易にし、アルデヒド、ケトン、ラクトン化合物等の簡便な合成方法の提供が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 亀山 豊
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島研究所内

F ターム(参考) 4J031 CD13
4J100 AA02P AA03P AJ02P BA34H
BC65H HA61
4K021 AC07 AC09 AC10 BA07 BA18
BB03 BB05 DA13